INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

A1

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C07D 413/12, 413/14, 413/04, A01N

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/07721

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

26. Februar 1998 (26.02.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/04233

(22) Internationales Anmeldedatum: 4. August 1997 (04.08.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 32 945.0

DE 16. August 1996 (16.08.96)

BAYER AKTIENGE-(74) Gemeinsamer Vertreter: SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

Grünstrasse 9 a, D-51371 Leverkusen (DE).

Hahnenberg 40, D-51519 Odenthal (DE). DOLLINGER,

Markus [DE/DE]; Burscheider Strasse 154 b, D-51381 Leverkusen (DE). SANTEL, Hans-Joachim [DE/DE];

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Klaus-Helmut [AT/DE]; Solfstrasse 19, D-40593 Düsseldorf (DE), DREWES, Mark, Wilhelm [DE/DE]; Goethestrasse 38, D-40764 Langenfeld (DE). FINDEISEN, Kurt [DE/DE]; Dünfelder Strasse 28, D-51375 Leverkusen (DE). GESING, Ernst, Rudolf, F. [DE/DE]; Trillser Graben 4, D-40699 Erkrath (DE), JANSEN, Johannes, Rudolf [DE/DE]; Knipprather Strasse 47, D-40789 Monheim (DE). KIRSTEN, Rolf [DE/DE]; Carl-Langhans-Strasse 27, D-40789 Monheim (DE), KLUTH, Joachim [DE/DE]; Virneburgstrasse 69, D-40764 Langenfeld (DE). PHILIPP, Ulrich [DE/DE]; Andreas-Gryphius-Strasse 20, D-51065 Köln (DE). RIEBEL, Hans-Jochem [DE/DE]; In der Beek 92, D-42113 Wuppertal (DE). KÖNIG, Klaus [DE/DE]; Zum

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB. GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT. UA. UG. US. UZ, VN. YU. ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT. BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: 5,6-DIHYDRO-[1,4,2]-DIOXAZIN-SUBSTITUTED

SULPHONYLAMINO(THIO)CARBONYL-HETEROCYCLYL

THEIR USE AS HERBICIDES

ALKYL-)-(HETERO)ARYL-(OXY-,IMINO-, **PREPARATION** DERIVATIVES. THEIR

SUBSTITUIERTE (HETERO)ARYL-(OXY-,IMINO-,ALKYL-)-(54) Bezeichnung: 5,6-DIHYDRO-[1,4,2]-DIOXAZIN SULFONYLAMINO(THIO)CARBONYL-HETEROCYCLYL DERIVATIVE, DEREN HERSTELLUNG UND

DEREN VERWENDUNG ALS HERBIZIDE

(57) Abstract

New substituted sulphonylamino(thio)carbonyl compounds have the formula (1), in which A is a simple bond, oxygen, imino (NH), alkandiyl (alkylene) or alkylimino (N-alkyl); I is a (hetero)aryl group of the series composed of phenyl, pyridyl, pyrazolyl,

thienyl substituted by a 5,6-dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl group (which in turn may be substituted by halogen, alkyl or alkyle halide) and optionally substituted by one or two other radicals from the series composed of cyano, halogen, alkyl, alkyl halide, phenyl, pyridyl; Q stands for oxygen or sulphur; and R stands for optionally substituted heterocyclyl with 5 ring members, of which at least one is oxygen, sulphur or nitrogen and one to three can also be nitrogen. Also disclosed are salts of the compounds having the formula (I), processes and new individual intermediate products for preparing the same, as well as their use as herbicides.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue substituierte Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der Formel (1), in welcher A für eine Einfachbindung, für Sauerstoff, Imino (NH), Alkandiyl (Alkylen) oder Alkylimino (N-Alkyl) steht, J für eine (Hetero)Aryl-Gruppierung aus der Reihe Phenyl, Pyridyl, Pyrazolyl, Thienyl steht, welche durch eine 5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl-Gruppe (welche ihrerseits durch Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl substituiert sein kann) und gegebenenfalls durch einen oder zwei weitere Reste aus der Reihe Cyano, Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Phenyl, Pyridyl substituiert ist, Q für Sauerstoff oder Schwefel steht und R für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl mit 5 Ringgliedern steht, von denen mindestens eines Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff ist und ein bis drei weitere Stickstoff sein können, sowie Salze von Verbindungen der Formel (I), Verfahren und einzelne neue Zwischenprodukte zu deren Herstellung und deren Verwendung als Herbizide.

BNSDOCID: <WO_ ح_ل_9807721A1

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Amenien	FI	Finnland	1.T	Litauen	SK	Slowakei
AT	Osterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	1.V	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	11.	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigie Staaten von
CA	Kanada	ΙT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
cz	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dånemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

10

20

5.6-DIHYDRO-[1,4,2]-DIOXAZIN SUBSTITUIERTE (HETERO)ARYL-(OXY-,IMINO-,ALKYL-)-SULFONYLAMINO(THIO)CARBONYL-HETEROCYCLYL DERIVATIVE, DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG ALS HERBIZIDE

Die Erfindung betrifft neue substituierte Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen herbizide Eigenschaften aufweisen (vgl. EP 341 489, EP 422 469, EP 425 948, EP 431 291, EP 507 171, EP 534 266, EP 569 810, DE 40 29 753). Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch nicht in allen Belangen zufriedenstellend.

Es wurden nun neue substituierte Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (I)

$$J \xrightarrow{A} SO_2 \xrightarrow{NH} R$$
 (I)

in welcher

- 15 A für eine Einfachbindung, für Sauerstoff, Imino (NH), Alkandiyl (Alkylen) oder Alkylimino (N-Alkyl) steht,
 - J für eine (Hetero)Aryl-Gruppierung aus der Reihe Phenyl, Pyridyl, Pyrazolyl, Thienyl steht, welche durch eine 5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl-Gruppe (welche ihrerseits durch Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl substituiert sein kann) und gegebenenfalls durch einen oder zwei weitere Reste aus der Reihe Cyano, Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Phenyl, Pyridyl substituiert ist,
 - Q für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- R für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl mit 5 Ringgliedern steht, von denen mindestens eines Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff ist und ein bis drei weitere Stickstoff sein können,

sowie Salze von Verbindungen der Formel (I) gefunden.

Man erhält die neuen substituierten Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (I), wenn man

(a) Aminosulfonylverbindungen der allgemeinen Formel (II)

$$J^A SO_2^{NH_2}$$
 (II)

5 in welcher

A und J die oben angegebene Bedeutung haben,

mit (Thio)Carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel (III)

in welcher

10 Q und R die oben angegebene Bedeutung haben und

Z für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

15 (b) Sulfonyliso(thio)cyanate der allgemeinen Formel (IV)

$$J^A SO_2$$
 N=C=Q (IV)

in welcher

A, J und Q die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

H-R (V)

in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

(c) Chlorsulfonylverbindungen der allgemeinen Formel (VI)

$$J^A SO_2^{CI}$$
 (VI)

in welcher

10 A und J die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

$$H-R$$
 (V)

in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

und Metall(thio)cyanaten der allgemeinen Formel (VII)

MQCN (VII)

in welcher

Q die oben angegebene Bedeutung hat und

M für ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Äquivalent steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

(d) Chlorsulfonylverbindungen der allgemeinen Formel (VI)

 $J^{A} SO_{2}^{CI} \qquad (VI)$

in welcher

A und J die oben angegebene Bedeutung haben, mit (Thio)Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel (VIII)

in welcher

Q und R die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

(e) Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (IX)

$$J \stackrel{A}{\longrightarrow} SO_2 \stackrel{NH}{\longrightarrow} Z$$
 (IX)

in welcher

A, J und Q die oben angegebene Bedeutung haben und

Z für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht,

20 mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

H-R (V)

in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

(f) Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

H-R (V)

in welcher

10 R die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Chlorsulfonyliso(thio)cyanat gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt und die hierbei gebildeten Addukte der allgemeinen Formel (X)

$$CI$$
 SO_2 NH R (X)

in welcher

Q und R die oben angegebene Bedeutung haben,

in situ mit (Hetero)Arylverbindungen der allgemeinen Formel (XI)

$$J \sim H$$
 (XI)

in welcher

20 A und J die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

und gegebenenfalls die nach den Verfahren (a), (b), (c), (d), (e) oder (f) erhaltenen Verbindungen der Formel (I) nach üblichen Methoden in Salze überführt.

5 Die neuen substituierten Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (1) zeichnen sich durch starke herbizide Wirksamkeit aus.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (1), in welcher

- A für eine Einfachbindung, für Sauerstoff, Imino (NH), C₁-C₄-Alkandiyl oder C₁-C₄-Alkylimino steht,
 - J für eine (Hetero)Aryl-Gruppierung aus der Reihe Phenyl, Pyridyl, Pyrazolyl, Thienyl steht, welche durch eine 5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl-Gruppe (welche ihrerseits durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert sein kann) und gegebenenfalls durch einen oder zwei weitere Reste aus der Reihe Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, Phenyl, Pyridyl substituiert ist,
 - Q für Sauerstoff oder Schwefel steht und
 - R für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl der nachstehenden Formeln steht

worin

Q¹, Q² und Q³ jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen sowie

für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, für C₂-C₁₀-Alkylidenamino, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Alkyl-carbonylamino, für C₃-C₆-Alkenyloxy, für Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkylamino oder C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht,

15

5

10

 R^2

25

20

30

35

für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-carbonyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiertes C_1 - C_6 -Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Alkylcarbonylamino, für C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Alkenylthio, C₃-C₆-Alkinylthio, C₃-C₆-Alkenylamino oder C₃-C₆-Alkinylamino, für Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, für jeweils gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Aziridino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C1-C4-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₅-C₆-Cycloalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyloxy, C₃-C₆-Cycloalkylthio, C₃-C₆-Cycloalkylamino, C₃-C₆-Cycloalkyl- C_1 - C_4 -alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl- C_1 - C_4 -alkoxy, C_3 - C_6 -Cycloalkyl-C₁-C₄-alkylthio oder C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy und/oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl, Phenoxy,

10

15

Phenyl- C_1 - C_4 -alkoxy, Phenylthio, Phenyl- C_1 - C_4 -alkylthio, Phenyl-amino oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkylamino steht, oder

R¹ und R² zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen, ferner

R³, R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Alkenylthio, Alkinylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen.

Gegenstand der Erfindung sind weiter vorzugsweise Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, C_1 - C_4 -Alkyl-ammonium-, Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-ammonium-, Tri- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-ammonium-, Tetra- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-sulfonium-, C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl-ammonium- und Di- $(C_1$ - C_2 -alkyl)-benzyl-ammonium-Salze von Verbindungen der Formel (1), in welcher A, J, Q und R die oben vorzugsweise angegebene Bedeutung haben.

Gegenstand der Erfindung sind insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher

- A für eine Einfachbindung, für Sauerstoff, Imino (NH), Methylen (CH₂) oder Methylimino (NCH₃) steht,
- J für eine (Hetero)Aryl-Gruppierung aus der Reihe Phenyl, Pyridyl, Pyrazolyl, Thienyl steht, welche durch eine 5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl-Gruppe (Formel nachstehend)

(welche ihrerseits durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl substituiert sein kann) und gegebenenfalls durch einen oder zwei weitere Reste aus der Reihe Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Fluormethyl, Chlormethyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Phenyl, Pyridyl substituiert ist,

- Q für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- R für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl der nachstehenden Formeln steht

10 worin

Q1, Q2 und Q3 jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen sowie

für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, für jeweils gegebenenfalls durch R^1 Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy oder Butenyloxy, für Dimethylamino oder Diethylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl. Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl und/oder Methoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

20

15

10

15

20

25

 \mathbb{R}^2 für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Fluor, Chlor, Brom. für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, soder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, soder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, Propenylthio, Propadienylthio Butenylthio, Propinylthio, Butinylthio, Propenylamino, Butenylamino, Propinylamino oder Butinylamino, für Dimethylamino, Diethylamino oder Dipropylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclobacyloxy, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopropylmethoxy, Cyclobutylmethoxy, Cyclopentylmethoxy, Cyclohexylmethoxy, Cyclopropylmethylthio, Cyclobutylmethylthio, Cyclopentylmethylthio, Cyclohexylmethylthio, Cyclopropylmethylamino, Cyclobutylmethylamino, Cyclopentylmethylamino oder Cyclohexylmethylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy und/oder Methoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Benzyloxy, Phenylthio, Benzylthio, Phenylamino oder Benzylamino steht, oder

30

R¹ und R² zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen, ferner

R³, R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl, Butinyl,

9807721A1 | >

BNSDOCID: <WO

10

15

20

Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Propenylthio, Butenylthio, Propinylthio, Butinylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, oder für Cyclopropyl stehen.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte. Diese Restedefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen bevorzugten Bereichen beliebig kombiniert werden.

Verwendet man beispielsweise 2-(5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-6-fluor-benzol-sulfonamid und 5-Ethoxy-4-methyl-2-phenoxycarbonyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

Verwendet man beispielsweise 4-Chlor-2-(5,6-dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-3-thienylsulfonyl-isothiocyanat und 5-Ethyl-4-methoxy-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

$$CI$$
 $SO_2-N=C=S$
 C_2H_5
 $SO_2-N=C=S$
 $SO_2-N=C=S$

Verwendet man beispielsweise 3-(5,6-dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-pyridin-2-sulfo-chlorid, 5-Ethylthio-4-methoxy-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on und Kalium-cyanat als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

Verwendet man beispielsweise 2-(5,6-dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-6-trifluor-methyl-benzolsulfochlorid und 5-Methyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (d) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

Verwendet man beispielsweise N-(2-Chlor-6-(5,6-dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-phenylsulfonyl)-O-methyl-urethan und 4-Methyl-5-methylthio-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (e) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

15
$$N = 0$$
 $N = 0$
 N

10

15

20

Verwendet man beispielsweise 4,5-Diethoxy-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on und Chlorsulfonylisocyanat sowie anschließend 5-Amino-4-(5,6-dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-1-methyl-pyrazol als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (f) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

$$CI-SO_2-N=C=O + H-N - OC_2H_5$$

$$OC_2H_5$$

$$OC_2H_5$$

$$OC_2H_5$$

$$OC_2H_5$$

$$OC_2H_5$$

$$OC_2H_5$$

$$OC_2H_5$$

$$OC_2H_5$$

$$OC_2H_5$$

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Aminosulfonylverbindungen sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der Formel (II) haben A und J vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für A und J angegeben wurde.

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 645386, Herstellungsbeispiele). Einzelne neue Verbindungen der Formel (II) sind jedoch auch Gegenstand dieser Erfindung.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden (Thio)Carbonsäurederivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der Formel (III) haben Q und R vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für Q und R angegeben wurde; Z steht vorzugs-

10

weise für Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenoxy oder Benzyloxy, insbesondere für Chlor, Methoxy, Ethoxy oder Phenoxy

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 459244, EP 341489, EP 422469, EP 425948, EP 431291, EP 507171, EP 534266).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonyliso(thio)cyanate sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In der Formel (IV) haben A, J und Q vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für A, J und Q angegeben wurde.

Die Ausgangsstoffe der Formel (IV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 645386, Herstellungsbeispiele).

Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren (b), (c), (e) und (f) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Heterocyclen sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In der Formel (V) hat R vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R angegeben wurde.

Die Ausgangsstoffe der Formel (V) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 341 489, EP 422 469, EP 425 948, EP 431 291, EP 507 171, EP 534 266).

Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren (c) und (d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Chlorsulfonylverbindungen sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In der Formel (VI) haben A und J vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für A und J angegeben wurde.

Die Ausgangsstoffe der Formel (VI) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 645386, Herstellungsbeispiele).

10

15

20

25

30

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden (Thio)Carbonsäureamide sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In der Formel (VIII) haben Q und R vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für Q und R angegeben wurde.

Die Ausgangsstoffe der Formel (VIII) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 459 244).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (e) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In der Formel (IX) haben A, J und Q vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für A, J und Q angegeben wurde; Z steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkoxy, Phenoxy oder Benzyloxy, insbesondere für Chlor, Methoxy, Ethoxy oder Phenoxy.

Die Ausgangsstoffe der Formel (IX) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (f) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden (Hetero)Arylverbindungen sind durch die Formel (XI) allgemein definiert. In der Formel (XI) haben A und J vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für A und J angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (XI) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. WO 94/08979).

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d), (e) und (f) zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) werden vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise

10

15

20

25

aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlormethan, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol; Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan; Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- und Methyl-isobutyl-keton; Ester wie Essigssäuremethylester und -ethylester; Nitrile wie z.B. Acetonitril und Propionitril; Amide wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Als Reaktionshilfsmittel bzw. als Säureakzeptoren können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d), (e) und (f) alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise in Frage kommen Alkalimetallhydroxide wie z.B. Natrium- und Kaliumhydroxid, Erdalkalihydroxide wie z.B. Calciumhydroxid, Alkalicarbonate und -alkoholate wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kalium-tert-butylat, ferner basische Stickstoffverbindungen, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Diisobutylamin, Dicyclohexylamin, Ethyldiisopropylamin, Ethyldicyclohexylamin, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethyl-anilin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 2-Ethyl-, 4-Ethyl- und 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]-undec-7-en (DBU) und 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO).

Die Reaktionstemperaturen können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d), (e) und (f) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und +100°C.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d), (e) und (f) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d), (e) und (f) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen

10

15

20

25

werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) jeweils nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Aus den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können gegebenenfalls Salze hergestellt werden. Man erhält solche Salze in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, beispielsweise durch Lösen oder Dispergieren einer Verbindung der Formel (I) in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid, Aceton, tert-Butyl-methylether oder Toluol, und Zugabe einer geeigneten Base. Die Salze können dann - gegebenenfalls nach längerem Rühren - durch Einengen oder Absaugen isoliert werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe alsztotale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

<u>Dikotyle Kulturen der Gattungen:</u> Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus,

Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren.

In gewissem Umfang zeigen Verbindungen der Formel (I) auch fungizide Wirkung, beispielsweise gegen Pyricularia oryzae an Reis.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Losungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven

10

15

20

25

30

Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier-und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fett-alkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalo-

cyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Anilide. 10 wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäureester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfopmethyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; 15 Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox. Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Metha-20 benzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr. Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, 25 wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuronethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate. wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, 30 Simetryne, Terbutryne und Terbutvlazin, Triazinone, wie z.B. Hexazinon. Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

15

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstruktur-verbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1

(Verfahren (a))

Eine Mischung aus 2,6 g (10 mMol) 5-Ethoxy-4-methyl-2-phenoxycarbonyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, 2,4 g (10 mMol) 2-(5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-benzolsulfonamid, 1,6 g (10 mMol) 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBU) und 20 ml Acetonitril wird ca. 60 Minuten bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Dann wird mit etwa gleichen Volumenanteilen Methylenchlorid und Wasser auf etwa das dreifache Volumen verdünnt und mit 1N-Salzsäure schwach angesäurert (pH ~3). Die organische Phase wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird eingeengt, der Rückstand mit Diethylether digeriert und das hierbei kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 2,1 g (51% der Theorie) 5-Ethoxy-4-methyl-2-(2-(5,6-dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-phenylsulfonylaminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 173°C.

Analog Beispiel I sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle I aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

$$J \stackrel{A}{\longrightarrow} SO_2 \stackrel{NH}{\longrightarrow} R$$
 (1)

Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (1)

Bsp Nr.	A	J	Q	R	Schmelz- punkt (°C)
2	-		О	OCH ₃	
3	-		0	$ \begin{array}{c} O \\ N - CH_3 \\ N = \\ OC_3H_7 - n \end{array} $	144
4	-		О	SCH ₃	165
5	-		O	$ \begin{array}{c} O \\ N - CH_3 \\ N = C_2H_5 \end{array} $	146

Tabelle 1 - Fortsetzung

Bsp Nr.	А	J	Q	R	Schmelz- punkt (°C)
6	_	N N CH ₃	O	O N CH ₃ SCH ₃	198
7	-	O N N CH ₃	O	$ \begin{array}{c} O \\ N \\ N \\ C_2H_5 \end{array} $	153
8	-	CH ₃	0	$ \begin{array}{c} O \\ N - CH_3 \\ OC_2H_5 \end{array} $	207

Tabelle 1 - Fortsetzung

Bsp Nr.	A	J	Q	R	Schmelz- punkt (°C)
9	-		0	N CH ₃	187
10	-	N O O O O O O O O O O O O O O O O O O O	О	$ \begin{array}{c} O \\ N \\ N \\ C_2H_5 \end{array} $	166
11	_		О	$ \begin{array}{c} O \\ N \end{array} $ $ \begin{array}{c} O \\ O \\ O \\ C_2 \\ H_5 \end{array} $	156
	-		O	$ \begin{array}{c} O \\ N \\ N \\ C_2H_5 \end{array} $	133

<u>Tabelle 1</u> - Fortsetzung

Bsp Nr.	A	J	Q .	R	Schmelz- punkt (°C)
13	-		0	OC ₂ H ₅	105
14	-		0	O C ₂ H ₃	(Na-Salz)
	-		0	$ \begin{array}{c} O \\ N \\ N \\ OC_2H_5 \end{array} $	157 (Na-Salz)
16	NH	CH ₃	O	$ \begin{array}{c} O \\ N - CH_3 \\ N = \\ OC_2H_5 \end{array} $	

<u>Tabelle 1</u> - Fortsetzung

Bsp Nr.	A	J	Q	R	Schmelz- punkt (°C)
17		S O CH ₃	0	$ \begin{array}{c} O \\ N - CH_3 \\ N = OC_2H_5 \end{array} $	118
18	-	CH ₃ O O CH ₃	0	$ \begin{array}{c} O \\ N - CH_3 \\ N = OC_2H_5 \end{array} $	202
19	-	F ₂ C N	О	$ \begin{array}{c} O \\ N - CH_3 \\ OC_2H_5 \end{array} $	159

10

15

Ausgangsstoffe der Formel (11):

Beispiel (II-1)

20,15 g (0,29 Mol) Hydroxylammoniumchlorid werden in 350 ml Methanol vorgelegt und eine Lösung von 32,5 g (0,58 Mol) Kaliumhydroxid-Pulver in 150 ml Methanol wird tropfenweise dazu gegeben. Anschließend werden 32,0 g (0,145 Mol) 2-Methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid portionsweise zu dieser Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird dann ca. 15 Stunden bei ca. 40°C gerührt. Dann werden 20 g (0,145 Mol) Kaliumcarbonat dazu gegeben und 89,9 g (0,48 Mol) 1,2-Dibrom-ethan zugetropft und die Reaktionsmischung wird weitere 15 Stunden bei ca. 60°C gerührt. Nach Einengen im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand mit Wasser verrührt, mit Natriumdihydrogenphosphat neutralisiert und mit Methylenchlorid geschüttelt. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand mit Essigsäureethylester digeriert und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 10,6 g (29,5% der Theorie) 2-(5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-thiophen-3-sulfonamid vom Schmelzpunkt 180°C.

Beispiel (II-2)

10

15

Stufe 1

62,9 g (0,90 Mol) Hydroxylammoniumchlorid werden unter Erwärmen in 600 ml Methanol gelöst und bei Raumtemperatur (ca. 20°C) wird eine Lösung von 101 g (1,80 Mol) Kaliumhydroxid in 600 ml Methanol dazu gegeben. Anschließend werden 106 g (0,45 Mol) 3-Brom-4-methyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester portionsweise eindosiert und die Reaktionsmischung wird dann 3 Stunden bei 40°C gerührt. Nach Zugabe von 381 g (2,03 Mol) 1,2-Dibrom-ethan und von 62,3 g (0,45 Mol) Kaliumcarbonat wird die Mischung ca. 90 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Es werden dann weitere 169,5 g (0,90 Mol) 1,2-Dibrom-ethan und weitere 62,3 g (0,45 Mol) Kaliumcarbonat dazu gegeben und die Mischung wird weitere 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird abgesaugt, das Filtrat im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand mit Methylenchlorid/Wasser geschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Einengen des Filtrats im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Essigsäureethylester/Cyclohexan: 1:15 bis 1:3) gereinigt.

Man erhält 32,8 g (28% der Theorie) 2-(5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-3-brom-4-methyl-thiophen vom Schmelzpunkt 67°C.

Stufe 2

Eine Lösung von 786 mg (3,0 mMol) 2-(5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-3-brom-4-methyl-thiophen in 30 ml Tetrahydrofuran wird bei -100°C mit 1,44 ml n-Butyllithium (2,5 M in Hexan) versetzt. Die Mischung wird 10 Minuten bei -70°C gerührt; dann wird Schwefeldioxid eingeleitet. Man läßt auf Raumtemperatur (ca. 20°C) kommen, gibt 50 ml Hexan dazu und saugt ab. Das als festes Produkt erhaltene 2-(5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-4-methyl-thiophen-3-sulfinsäure-Lithiumsalz wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

Stufe 3

30

Das gemäß Stufe 2 erhaltene 2-(5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-4-methyl-thio-phen-3-sulfinsäure-Lithiumsalz wird in 30 ml Wasser / 30 ml Methylenchlorid aufgenommen und bei ca. 10°C werden 0,82 g (60 mMol) N-Chlor-succinimid dazu gegeben. Die Mischung wird ca. 15 Minuten gerührt; dann wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Methylenchlorid nachextrahiert; die vereinigten organischen Phasen werden mit 5%iger Natriumhydrogensulfit-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert.

Man erhält so eine praktisch wasserfreie Lösung von 2-(5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-4-methyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid.

Stufe 4

In die gemäß Stufe 3 erhaltene Lösung wird bei -40°C Ammoniak eingeleitet.

5 Dann lässt man auf Raumtemperatur (ca.20°C) kommen, saugt ab und engt das Filtrat im Wasserstrahlvakuum ein.

Man erhält 0,58 g (74% der Theorie) 2-(5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-4-methyl-thiophen-3-sulfonamid vom Schmelzpunkt 155°C.

Dieses Produkt ist noch nicht aus der Literatur bekannt und als neue Verbindung auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Beispiel (II-3)

Stufe 1

15

20

25

24,3 g (0,35 Mol) Hydroxylammoniumchlorid werden unter Erwärmen in 240 ml Methanol gelöst und bei Raumtemperatur (ca. 20°C) mit einer Lösung von 39,3 g (0,70 Mol) Kaliumhydroxid in 240 ml Methanol versetzt. Anschließend werden 33,0 g (0,175 Mol) 1-Methyl-3-chlor-pyrazol-4-carbonsäureethylester eingetragen und die Reaktionsmischung wird etwa eine Stunde bei 40°C gerührt. Nach Zugabe von 148 g (0,79 Mol) 1,2-Dibrom-ethan und von 24,2 g (0,175 Mol) Kaliumcarbonat wird die Mischung etwa eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Dann werden weitere 32,9 g (27,5 mMol) 1,2-Dibrom-ethan und weitere 6,05 g (44 mMol) Kaliumcarbonat dazu gegeben und die Mischung wird weitere 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Dann läßt man abkühlen, saugt ab und engt das Filtrat im Wasserstrahlvakuum ein. Der Rückstand wird mit Methylenchlorid/Wasser geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und

filtriert. Das Filtrat wird eingeengt und der Rückstand aus Essigsäureethylester/Cyclohexan (1:1) umkristallisiert.

Man erhält 17,8 g (50,5% der Theorie) 4-(5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-3-chlor-1-methyl-pyrazol vom Schmelzpunkt 112°C.

5 Stufe 2

10

WO 98/07721

Zu einer Lösung von 7,78 g (77 mMol) Diisopropylamin in 40 ml Diethylether werden bei -70°C 32 ml n-Butyllithium (2,5 M in Hexan) tropfenweise gegeben. Die so erhaltene Lösung wird dann bei -70°C zu einer Lösung von 10,1 g (0,05 Mol) 4-(5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-3-chlor-1-methyl-pyrazol in 100 ml Diethylether getropft. Die Mischung wird eine Stunde bei -70°C gerührt. Dann leitet man Schwefeldioxid ein, lässt die Mischung auf Raumtemperatur (ca. 20°C) kommen und isoliert das Zwischenprodukt - 4-(5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-3-chlor-1-methyl-pyrazol-sulfinsäure-Lithiumsalz - durch Absaugen.

Stufe 3

Das Zwischenprodukt gemäß Stufe 2 wird in 80 ml Wasser / 80 ml Methylenchlorid aufgenommen und bei 0°C werden 12 g (90 mMol) N-Chlor-succinimid portionsweise eindosiert. Die Mischung wird ca. 15 Minuten bei 0°C gerührt. Dann werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Methylenchlorid nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 5%iger Natriumhydrogensulfitlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Man erhält so eine praktisch wasserfreie Lösung von 4-(5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-3-chlor-1-methyl-pyrazol-5-sulfonsäurechlorid.

Stufe 4

In die gemäß Stufe 3 erhaltene Lösung wird bei -40°C Ammoniak eingeleitet.

Dann läßt man auf Raumtemperatur (ca. 20°C) kommen, saugt ab und engt das Filtrat im Wasserstrahlvakuum ein. Das als Rückstand erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Essigsäureethylester/Cyclohexan 1:1) gereinigt.

Man erhält 2,5 g (12% der Theorie) 4-(5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-3-chlor-1-methyl-pyrazol-5-sulfonamid vom Schmelzpunkt 158°C. WO 98/07721 PCT/EP97/04233

Dieses Produkt ist noch nicht aus der Literatur bekannt und als neue Verbindung auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Das gleiche gilt auch für die nachfolgend genannten Verbindungen.

- 32 -

Analog zu den Beispielen (II-1) bis (II-3) können beispielsweise auch die folgenden Verbindungen der Formel (II) hergestellt werden:

Beispiel (11-4)

5

4-(5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-1,3-dimethyl-pyrazol-5-sulfonamid (neue Verbindung vom Schmelzpunkt 145°C).

Beispiel (II-5)

4-(5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-1-phenyl-pyrazol-5-sulfonamid (neue Verbindung vom Schmelzpunkt 116°C).

Beispiel (II-6)

4-(5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-1-(pyridin-2-yl)-pyrazol-5-sulfonamid (neue Verbindung vom Schmelzpunkt 141°C).

Anwendungsbeispiele:

Beispiel A

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

5 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach ca. 24 Stunden wird die Wirkstoffzubereitung auf den Boden gespritzt so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1 000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.
- Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle) 100 % = totale Vernichtung

In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 1, 3 und 4 bei weitgehend guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Weizen, Soja und Baumwolle, sehr starke Wirkung gegen Unkräuter (vgl. Tabelle A).

Tabelle A: Pre-emergence-Test/Gewächshaus

	iola	56	70
	ri- V.		
	Mat	06	95
	Galin- soga	08	98
	Poa	95	95
	Soja Avena Bromus Poa Galin- Matri- Viola fatua soga caria	06	06
	Avena fatua	06	98
	Soja	10	0
•	Aufwand- menge (g ai./ha)	125	125
Tabelle A: Pre-emergence-1 est Octavilana	Wirkstoff	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	(1)

rtsetzung	
<u> (</u> Fore	
abelle ⊬	

Viola		06
Matri- caria		98
Galin- soga		100
Poa		95
Weizen Baum- Avena Bromus Poa Galin- Matri- Viola wolle fatua		06
Avena		95
n Baum- wolle		0
Weize		10
Aufwand- menge (g ai./ha)		125
Wirkstoff	SO ₂ -NH O N-CH ₃	0

Beispiel B

Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5-15 cm haben, so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in %

Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle

Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle) 100 % = totale Vernichtung

In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungs-20 beispiel 1, 4 und 11 sehr starke Wirkung gegen Unkräuter (vgl. Tabelle B).

	1	Sec.		
1	#		100	
Ų				
1	्य	1955		

Gewächshaus
nergence-Test/Ge
Post-emerge
Tabelle B:

	Viola	08
	.V.	∞
	Poly- gonum	08
	Echino- Galium Poly- chloa gonum	56
	Echino- chloa	06
	Avena fatua	. 08
c and	Aufwand- menge (g ai./ha)	125
Tabelle D: Fost-cilicigence-residens	Wirkstoff	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

Tabelle B (Fortsetzung)	

		Ob	06
(11)	2	2	2

Patentansprüche

1. Substituierte Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (I)

$$J \stackrel{A}{\longrightarrow} SO_2 \stackrel{NH}{\longrightarrow} R$$
 (I),

5 in welcher

10

- A für eine Einfachbindung, für Sauerstoff, Imino (NH), Alkandiyl (Alkylen) oder Alkylimino (N-Alkyl) steht,
- für eine (Hetero)Aryl-Gruppierung aus der Reihe Phenyl, Pyridyl, Pyrazolyl, Thienyl steht, welche durch eine 5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl-Gruppe (welche ihrerseits durch Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl substituiert sein kann) und gegebenenfalls durch einen oder zwei weitere Reste aus der Reihe Cyano, Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Phenyl, Pyridyl substituiert ist,
- Q für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- 15 R für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl mit 5 Ringgliedern steht, von denen mindestens eines Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff ist und ein bis drei weitere Stickstoff sein können,

sowie Salze von Verbindungen der Formel (I).

- Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch I, dadurch gekennzeichnet,
 daß darin
 - A für eine Einfachbindung, für Sauerstoff, Imino (NH), C_1 - C_4 -Alkandiyl oder C_1 - C_4 -Alkylimino steht,
- J für eine (Hetero)Aryl-Gruppierung aus der Reihe Phenyl, Pyridyl,
 Pyrazolyl, Thienyl steht, welche durch eine 5,6-Dihydro-[1,4,2]dioxazin-3-yl-Gruppe (welche ihrerseits durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl

oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl substituiert sein kann) und gegebenenfalls durch einen oder zwei weitere Reste aus der Reihe Cyano, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, Phenyl, Pyridyl substituiert ist,

- Q für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- R für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl der nachstehenden Formeln steht

worin

Q1, Q2 und Q3 jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen sowie

 R^1 für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, für C2-C111-Alkylidenamino, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl substitutertes C_1 - C_6 -Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C1-C4-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Alkyl-carbonylamino, für C₃-C₆-Alkenyloxy, für Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkylamino oder C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht,

R² für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor,

10

15

20

Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiertes C_1 - C_6 -Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Alkylcarbonylamino, für C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Alkenylthio, C₃-C₆-Alkenylamino oder C₃-C₆-Alkinylamino, für Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, für jeweils gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Aziridino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₅-C₆-Cycloalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyloxy, C₃-C₆-Cycloalkylthio, C₃-C₆-Cycloalkylamino, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkoxy, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkylthio oder C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl, Phenoxy, Phenyl-C₁-C₄-alkoxy, Phenylthio, Phenyl-C₁-C₄-alkylthio, Phenylamino oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkylamino steht, oder

R¹ und R² zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen, ferner

R³, R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Alkenylthio, Alkinylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen,

5

10

15

20

25

30

15

sowie die Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, C_1 - C_4 -Alkyl-ammonium-, Di-(C_1 - C_4 -alkyl)-ammonium-, Tri-(C_1 - C_4 -alkyl)-ammonium-, Tri-(C_1 - C_4 -alkyl)-sulfonium-, C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl-ammonium- und Di-(C_1 - C_2 -alkyl)-benzyl-ammonium-Salze von Verbindungen der Formel (I).

Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß darin

A für eine Einfachbindung, für Sauerstoff, Imino (NH), Methylen (CH₂) oder Methylimino (NCH₃) steht.

J für eine (Hetero)Aryl-Gruppierung aus der Reihe Phenyl, Pyridyl, Pyrazolyl, Thienyl steht, welche durch eine 5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl-Gruppe (Formel nachstehend)

$$N = 0$$

(welche ihrerseits durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl substituiert sein kann) und gegebenenfalls durch einen oder zwei weitere Reste aus der Reihe Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Fluormethyl, Chlormethyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Phenyl, Pyridyl substituiert ist,

20 Q für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl der nachstehenden Formeln steht

worin

 R^2

Q1, Q2 und Q3 jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen sowie

 R^1 für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy oder Butenyloxy, für Dimethylamino oder Diethylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl und/oder Methoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht

für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, Propenylthio, Propinylamino, Butenylthio, Propinylamino oder Butinylamino, für

5

10

15

20

25

10

15

20

25

30

Dimethylamino, Diethylamino oder Dipropylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropyloxy. Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclobacyloxy, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopropylmethoxy, Cyclobutylmethoxy, Cyclopentylmethoxy, Cyclohexylmethoxy, Cyclopropylmethylthio, Cyclobutylmethylthio, Cyclopentylmethylthio, Cyclohexylmethylthio, Cyclopropylmethylamino, Cyclobutylmethylamino, Cyclopentylmethylamino oder Cyclohexylmethylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy und/oder Methoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Benzyloxy, Phenylthio, Benzylthio, Phenylamino oder Benzylamino steht, oder

R¹ und R² zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen, ferner

R³, R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl, Butinyl, Methoxy, Ethoxy, n-oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Propenylthio, Butenylthio, Propinylthio, Butinylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, oder für Cyclopropyl stehen.

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch I und von deren Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß man

10

(a) Aminosulfonylverbindungen der allgemeinen Formel (II)

$$J^A so_2^{NH_2}$$
 (II)

in welcher

A und J die in Anspruch I angegebene Bedeutung haben, mit (Thio)Carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel (III)

 $Z \longrightarrow R$ (III)

in welcher

Q und R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

Z für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

oder daß man

(b) Sulfonyliso(thio)cyanate der allgemeinen Formel (IV)

$$J^{A} SO_{2}^{N=C=Q}$$
 (IV)

in welcher

A, J und Q die oben angegebene Bedeutung haben, mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

H-R (V)

10

in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder daß man

(c) Chlorsulfonylverbindungen der allgemeinen Formel (VI)

$$J^A SO_2^{CI}$$
 (VI)

in welcher

A und J die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

H-R (V)

in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

und Metall(thio)cyanaten der allgemeinen Formel (VII)

MQCN (VII)

in welcher

Q die oben angegebene Bedeutung hat und

M für ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Äquivalent steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

oder daß man

(d) Chlorsulfonylverbindungen der allgemeinen Formel (VI)

5

$$J^A SO_2^{CI}$$
 (VI)

in welcher

A und J die oben angegebene Bedeutung haben,

mit (Thio)Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel (VIII)

$$H_2N \prod_{Q} R$$
 (VIII)

10

in welcher

Q und R die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder daß man

15

(e) Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (IX)

$$J \stackrel{A}{\longrightarrow} SO_2 \stackrel{NH}{\longrightarrow} Z$$
 (IX)

in welcher

A, J und Q die oben angegebene Bedeutung haben und

20

Z für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht,

15

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

H-R (V)

in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder daß man

(f) Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

H-R (V)

in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Chlorsulfonyliso(thio)cyanat gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt und die hierbei gebildeten Addukte der allgemeinen Formel (X)

$$CI \sim SO_2 \sim NH \sim R$$
 (X)

in welcher

Q und R die oben angegebene Bedeutung haben,

in situ mit (Hetero)Arylverbindungen der allgemeinen Formel (XI)

in welcher

A und J die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

- und gegebenenfalls die nach den Verfahren (a), (b), (c), (d), (e) oder (f) erhaltenen Verbindungen der Formel (I) nach üblichen Methoden in Salze überführt.
 - 5. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) oder einem ihrer Salze gemäß Anspruch 1.
- Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder deren Salzen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum.
- Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß
 man Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder deren Salze gemäß
 Anspruch 1 auf die Unkräuter oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
 - 8. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder deren Salze gemäß Anspruch I mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.
- 20 9. Die Aminosulfonylverbindungen
 - a) 2-(5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-4-methyl-thiophen-3-sulfon-amid (II-2),
 - b) 4-(5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-3-chlor-1-methyl-pyrazol-5-sul-fonamid (II-3)
- 25 c) 4-(5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-1,3-dimethyl-pyrazol-5-sulfonamid (II-4)

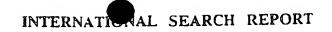
- d) 4-(5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-1-phenyl-pyrazol-5-sulfonamid (II-5) und
- e) 4-(5,6-Dihydro-[1,4,2]-dioxazin-3-yl)-1-(pyridin-2-yl)-pyrazol-5-sulfonamid (II-6).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 97/04233

A. CLASSIF	CO7D413/12 CO7D413/14 CO7D413/0	4 A01N43/88	
			(i)
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classificatio	n and IPC	
B. FIELDS S	SEARCHED Address to the secretary to the	symbols)	
Minimum doc IPC 6	oumentation searched (classification system followed by classification CO7D	symbols,	
Documentati	on searched other than minimum documentation to the extent that such	n documents are included in the fields sear	ched
Documentati	on searched other than minimum to search the search search		
Electronic de	ata base consulted during the international search (name of data base	and, where practical, search terms used)	
C. DOCUME	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Delevent to stein No.
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the releva	ant passages	Relevant to claim No.
Х	EP 0 482 349 A (BASF AG) 29 April	1992	1-8
	see page 4, line 21 - line 24; cla 1-8,10-14		
	& DE 40 29 753 A (BASF AG) 26 Mar cited in the application	ch 1992	
	DE 22 15 496 A (GRUPPO LEPETIT S.	P.A.) 9	9
X	November 1972 see claim 1; example 14	,	
		/	
	*	,	
ĺ	·	•	
		·	
	in the section of how C	Y Patent family members are tisted	n annex.
	ther documents are listed in the continuation of box C.		
'A' docum	ent defining the general state of the art which is not	"T" later document published after the inte or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or th	the application but
consi	dered to be of particular relevance document but published on or after the international	invention 'X' document of particular relevance; the coannot be considered novel or canno	claimed invention
filing "L" docum	ent which may throw doubts on priority claim(s) or	involve an inventive step when the do "Y" dooument of particular relevance; the	oument is taken alone
citatio	n is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an in	ventive step when the pre other such doou-
other	means	ments, such combination being obvio in the art.	us to a person skaled
later	than the priority date claimed	*&* document member of the same patent Date of mailing of the international sea	
Date of the	e actual completion of the international search		·
	10 November 1997	1 0. 12. 97	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Hartrampf, G	·

Form PCT/ISA/210 (second sneet) (July 1992)





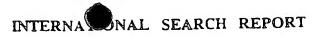
	05 DE SUAM	PCT/EP 9/	7 0 1230
Category 3	ctation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.
Dategory	CRAIGH of occurrent, with moloditon, where appropriate, of the relevant passages		
Υ	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 9, 4 March 1991 Columbus, Ohio, US; abstract no. 77044x, OYAMA H. ET AL.: "Preparation of 5,6-dihydro-1,4,2-dioxazines as herbicides" page 267; column 2; XP002046250 see abstract & JP 02 233 602 A (HOKKO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 17 September 1990		1-8
Y	EP 0 422 469 A (BAYER AG) 17 April 1991 cited in the application see page 6, line 37 - line 54 see page 13, line 20 see page 13, line 30 see page 16, line 35		1-8
Y	EP 0 431 291 A (BAYER AG) 12 June 1991 cited in the application see page 6, line 36 - line 53 see page 13, line 25 see page 13, line 45 see page 16, line 40		1-8
Υ	EP 0 645 386 A (BAYER AG) 29 March 1995		1-8
X	see claims 1-8 see claim 9; examples II-4,II-5		9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/EP 97/04233

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 482349 A	29-04-92	DE 4029753 A CA 2051537 A JP 4247072 A US 5252540 A	26-03-92 21-03-92 03-09-92 12-10-93
DE 2215496 A	09-11-72	AT 313295 A,B AU 464448 B AU 4167172 A BE 781005 A CA 959840 A CH 536312 A FR 2134615 A GB 1331913 A NL 7205781 A SE 371642 B US 3769282 A ZA 7201581 A	15-01-74 28-08-75 01-11-73 17-07-72 24-12-74 30-04-73 08-12-72 26-09-73 31-10-72 25-11-74 30-10-73 29-11-72
EP 422469 A	17-04-91	DE 3934081 A AU 627080 B AU 6459190 A CA 2027206 A CA 2189698 A CZ 9004950 A DE 59010314 D EP 0683157 A ES 2087107 T JP 3133966 A PL 165494 B US 5405970 A US 5380863 A US 5599944 A US 5532378 A US 5554761 A US 5057144 A US 5085684 A US 5625074 A US 5652372 A US 5631380 A US 5094683 A	18-04-91 13-08-92 18-04-91 13-04-91 13-04-91 17-07-96 13-06-96 22-11-95 16-07-96 07-06-91 30-12-94 11-04-95 10-01-95 04-02-97 02-07-96 10-09-96 15-10-91 04-02-92 29-04-97 29-07-97 20-05-97 10-03-92



Information on patent family members

International Application No PCT/EP 97/04233

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 422469 A		US 5149356 A US 5241074 A US 5276162 A	22-09-92 31-08-93 04-01-94
EP 431291 A	12-06-91	DE 3936623 A AU 623037 B AU 6360190 A CA 2029132 A JP 3153675 A US 5380863 A US 5599944 A US 5085684 A US 5149356 A US 5276162 A	08-05-91 30-04-92 09-05-91 04-05-91 01-07-91 10-01-95 04-02-97 04-02-92 22-09-92 04-01-94
EP 0645386 A	29-03-95	DE 4336875 A AU 7417694 A BR 9403858 A CA 2132790 A CN 1108656 A JP 7118269 A US 5476936 A US 5580842 A ZA 9407483 A	30-03-95 06-04-95 30-05-95 28-03-95 20-09-95 09-05-95 19-12-95 03-12-96 15-05-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inten...ionales Aktenzeichen PCT/EP 97/04233

A. KLASSIF IPK 6	IZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES CO7D413/12 CO7D413/14 CO7D413/0	04 A01N43/88		
Noch der Inte	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassi	fikation und der IPK		
	CHIERTE GEBIETE			
	er Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 6	C07D			
		diagnostar dia racherchierten Gebiete I	allen	
Recherchiert	e aber nicht zum Mindestprufstoff gehorende Veröffentlichungen, sowi	en diese unter die recharchierten debisch		
	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Nai	me der Datenbank und evtt. verwendete S	uchbegriffe)	
Wantend de	rinternationalen Recherche konstituerte elektronische Datenbuik (v. 12			
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategone°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
X	EP 0 482 349 A (BASF AG) 29.April siehe Seite 4, Zeile 21 - Zeile 2 Ansprüche 1-8,10-14	1992 4;	1-8	
	& DE 40 29 753 A (BASF AG) 26.Mär in der Anmeldung erwähnt	z 1992		
X .	DE 22 15 496 A (GRUPPO LEPETIT S. 9.November 1972 siehe Anspruch 1; Beispiel 14	P.A.)	9	
		/		
ļ				
•	_			
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu sehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besonder *A* Veröffe aber i	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : intlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	T Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu Erfindung zugrundeliegenden Prinzips	zum Verständnis des der	
E ätteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *X*veröffentlichtung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen das Veröffentlichungsdatum einer s				
anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden "y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beansprüchte Erindung soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) kann nicht als auf erlinderischer Täutigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen				
eine i	entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Beinutzung, eine Ausatellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach	diese Verbindung für einen Fachmann *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselber	naheliegend ist	
dem	peanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re		
	LO.November 1997	1 0. 12.97		
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter		
	Europaisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 Nt 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Hartrampf, G		

Formblatt PCT/ISA/210 (Blaft 2) (Juli 1992)





PCT/EP 97/04233

	•	PCT/EP 97	EP 9//04233			
C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Anspruch Nr.						
atogone"	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowoit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommer	nden i elle	Bett. Attapractive.			
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 9, 4.März 1991 Columbus, Ohio, US; abstract no. 77044x, OYAMA H. ET AL.: "Preparation of 5,6-dihydro-1,4,2-dioxazines as herbicides" Seite 267; Spalte 2; XP002046250 siehe Zusammenfassung & JP 02 233 602 A (HOKKO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 17.September 1990		1-8			
Y	EP 0 422 469 A (BAYER AG) 17.April 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 6, Zeile 37 - Zeile 54 siehe Seite 13, Zeile 20 siehe Seite 13, Zeile 30 siehe Seite 16, Zeile 35		1-8			
Y	EP 0 431 291 A (BAYER AG) 12.Juni 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 6, Zeile 36 – Zeile 53 siehe Seite 13, Zeile 25 siehe Seite 13, Zeile 45 siehe Seite 16, Zeile 40		1-8			
Υ	EP 0 645 386 A (BAYER AG) 29.März 1995		1-8			
X	siehe Ansprüche 1-8 siehe Anspruch 9; Beispiele II-4,II-5		9			
		•				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

tntemucionales Aktenzeichen
PCT/EP 97/04233

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 482349 A	29-04-92	DE 4029753 A CA 2051537 A JP 4247072 A US 5252540 A	26-03-92 21-03-92 03-09-92 12-10-93
DE 2215496 A	09-11-72	AT 313295 A,B AU 464448 B AU 4167172 A BE 781005 A CA 959840 A CH 536312 A FR 2134615 A GB 1331913 A NL 7205781 A SE 371642 B US 3769282 A ZA 7201581 A	15-01-74 28-08-75 01-11-73 17-07-72 24-12-74 30-04-73 08-12-72 26-09-73 31-10-72 25-11-74 30-10-73 29-11-72
EP 422469 A	17-04-91	DE 3934081 A AU 627080 B AU 6459190 A CA 2027206 A CA 2189698 A CZ 9004950 A DE 59010314 D EP 0683157 A ES 2087107 T JP 3133966 A PL 165494 B US 5405970 A US 5380863 A US 5599944 A US 5532378 A US 5554761 A US 5057144 A US 5085684 A US 5625074 A US 5652372 A US 5631380 A US 5094683 A	18-04-91 13-08-92 18-04-91 13-04-91 17-07-96 13-06-96 22-11-95 16-07-96 07-06-91 30-12-94 11-04-95 10-01-95 04-02-97 02-07-96 10-09-96 15-10-91 04-02-92 29-04-97 29-07-97 20-05-97 10-03-92

Angabon zu Veröffontlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören



PCT/EP 97/04233

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 422469 A		US 5149356 A US 5241074 A US 5276162 A	22-09-92 31-08-93 04-01-94
EP 431291 A	12-06-91	DE 3936623 A AU 623037 B AU 6360190 A CA 2029132 A JP 3153675 A US 5380863 A US 5599944 A US 5085684 A US 5149356 A US 5276162 A	08-05-91 30-04-92 09-05-91 04-05-91 01-07-91 10-01-95 04-02-97 04-02-92 22-09-92 04-01-94
EP 0645386 A	29-03-95	DE 4336875 A AU 7417694 A BR 9403858 A CA 2132790 A CN 1108656 A JP 7118269 A US 5476936 A US 5580842 A ZA 9407483 A	30-03-95 06-04-95 30-05-95 28-03-95 20-09-95 09-05-95 19-12-95 03-12-96 15-05-95